第２講　理論化学＋無機化学②

[1] 次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	N	O	S	Fe	Pt	Pb
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	32.1	55.8	195	207

気体定数　$R = 8.3 \times 10^3 \mathrm{Pa \cdot L \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

ファラデー定数　$F = 9.65 \times 10^4 \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$

Ⅰ　次の文章を読み，問**ア**～**ウ**に答えよ。

図１のように，鉛と酸化鉛(Ⅳ)を電極に用い，電解液として希硫酸を用いた鉛蓄電池と，白金を電極として用いた電解槽を接続できるようにした。鉛蓄電池を十分に充電した後，以下の操作１を行った。

操作１：スイッチを接続し，水酸化ナトリウム水溶液を電気分解したところ，電解槽の両極で気体が発生した。電解槽の白金電極 B で発生した気体を，水上置換法を用いて捕集した。

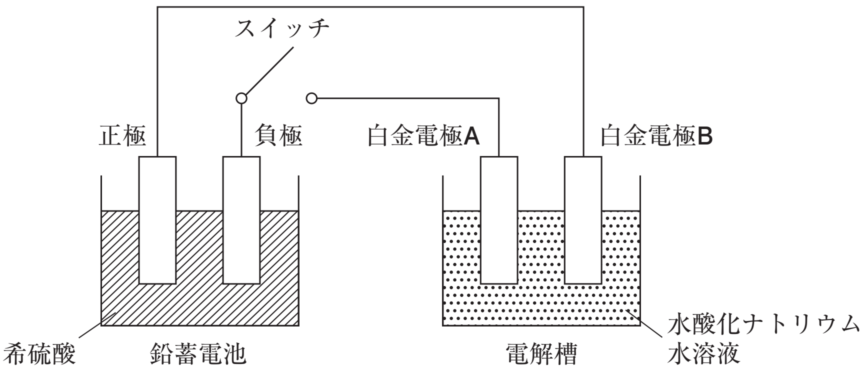

図１　鉛蓄電池と電解槽の模式図

〔問〕

ア　鉛蓄電池の放電時に，正極および負極で起こる変化を，それぞれ電子 e^- を用いたイオン反応式で示せ。

イ　図２は，操作１を行ったときの，鉛蓄電池における放電時間に対する物質の重量変化を示している。電解液の重量が(6)のように変化したとき，鉛蓄電池の正極および負極の重量変化を示す直線として最も適当なものを，図２の(1)〜(6)のうちから，それぞれ一つずつ選べ。ただし，同じものを選んでもよい。

ウ　操作１において，1000 秒間電気分解した。このとき，(i)白金電極 B で発生した気体は何か。(ii)その物質量は何 mol か。またこのとき，(iii) 27℃，1.013×10^5 Pa で水上置換法を用いて捕集した気体の体積は何 L か。それぞれ有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし，水の飽和蒸気圧は 27℃で 4.3×10^3 Pa とする。また，発生した気体は水に溶けず，理想気体として扱えるものとする。

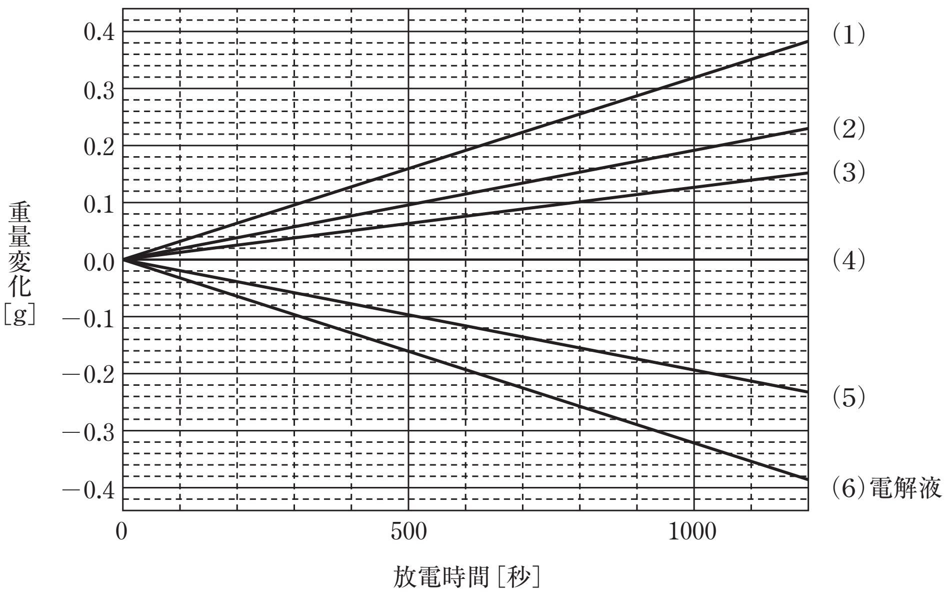

図２　放電時間に対する物質の重量変化

Ⅱ　次の文章を読み，問エ～キに答えよ。

N_2 と H_2 の混合気体を密閉容器に入れて高温にすると，次の化学反応が可逆的に起こり，やがて平衡状態に達する。

$$N_2(\text{気}) + 3H_2(\text{気}) \rightleftarrows 2NH_3(\text{気})$$

この可逆反応の正反応は，発熱反応であることが知られている。この可逆反応が平衡状態にあるとき，反応温度を［ a ］したり，圧力を［ b ］すると，ルシャトリエの原理から考えると，NH_3 の生成率が増加する。工業的には，①<u>NH_3 は，四酸化三鉄が主成分の触媒を用いて生産される</u>。

気体の反応では，反応の進行に伴う濃度変化を測定するよりも圧力変化を測定するほうが容易なので，濃度の代わりに分圧をもとに反応の進行を考えることが多い。N_2，H_2，NH_3 のそれぞれの分圧を P_A，P_B，P_C とし，これらを用いて Q を以下の式で定義する。

$$Q = \frac{(P_C)^2}{(P_A)\cdot(P_B)^3}$$

各気体の分圧は反応の進行とともに変化するので，Q もそれに応じて変化し，平衡状態に達するとある一定値になる。このときの Q の値を圧平衡定数 (K_P) という。

平衡状態にある N_2，H_2，NH_3 の混合気体に，圧力を加えたり，反応物や生成物を加えたりした直後の Q の値を K_P と比較することにより，反応がどちらに進むかを知ることができる。

NH_3 の生成反応について次の実験を行った。以下では，すべての気体は理想気体として扱えるものとする。

実験１：容積一定の容器Ⅰに，3.0 mol の N_2 と 6.0 mol の H_2 を入れ，温度 T_1 で反応させた。平衡に達したとき，H_2 の分圧は反応開始前における H_2 の分圧の 0.9 倍であった。

実験２：容積が可変な容器Ⅱに N_2 と H_2 を入れ，全圧 P を一定に保ち，温度 T_2 で反応させた。平衡に達したとき，N_2, H_2, NH_3 の物質量は，それぞれ，4.0, 2.0, 1.0 mol であった。

〔問〕

エ [a], [b] に入る語句として適切なものを以下から選び，記号で答えよ。

[a] （a−1）　高く　　（a−2）　低く

[b] （b−1）　高く　　（b−2）　低く

オ 下線部①に関して，図３の曲線⑴は，触媒を用いない場合の NH_3 の生成率の時間変化を示している。触媒を用いた場合の NH_3 の生成率の時間変化を示す曲線を⑴〜⑷のうちから選べ。ただし，触媒の有無以外の反応条件は同じとする。

カ 実験１の平衡状態において，生成した NH_3 の物質量は何 mol か。有効数字２桁で答えよ。

キ 実験２の平衡状態に，全圧および温度を一定に保ちながら混合気体に N_2 を 3.0 mol 加えた。加えた直後の Q を Q_1 とし，Q_1 と K_P を，それぞれ全圧 P を用いて表せ。さらに，正反応と逆反応のいずれの方向に平衡が移動するかを，Q_1 と K_P を用いて説明せよ。

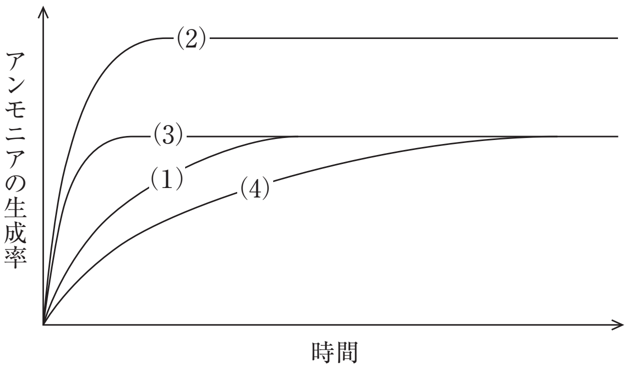

図３　アンモニア(NH_3)の生成率の時間変化

第２講　解答

Ⅰ　ア　正極：$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

　　負極：$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$

　イ　正極　(3)　　負極　(2)

　ウ　(i)　酸素　　(ii)　1.0×10^{-3} mol　　(iii)　2.6×10^{-2} L　（過程は講義）

Ⅱ　エ　a：(a−2)　　b：(b−1)

　オ　(3)

　カ　4.0×10^{-1} mol

　キ　$Q_1=\dfrac{25}{14P^2}$　　$K_P=\dfrac{49}{32P^2}$　（説明は講義）